

## TITLE OF THE INVENTION

電荷輸送性材料、有機エレクトロルミネッセンス素子、及び発光パネル

## BACKGROUND OF THE INVENTION

## Field of the Invention

本発明は、電荷輸送機能を活用する、電子写真感光体、有機エレクトロルミネッセンス素子、フォトリフラクティブ素子、エレクトロクロミック素子、光センサー、太陽電池などの有機電子デバイスへの応用が可能な、新規な電荷輸送性高分子材料に関する。

また、本発明は、新規な電荷輸送性高分子材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子、及びこの有機エレクトロルミネッセンス素子を備える発光パネルに関する。

## Description of the Related Art

電荷輸送性材料は、電荷を注入すると電荷濃度勾配、電場勾配などによる拡散、移動によって電荷を輸送する能力を有する材料である。電荷として電子を輸送する機能を持つ電子輸送性材料、及び電荷として正孔を輸送する機能を持つ正孔輸送材料の総称として、電荷輸送性材料と呼ぶ。この電荷輸送性材料は、電子写真感光体、有機エレクトロルミネッセンス素子、フォトリフラクティブ素子、エレクトロクロミック素子、光センサー、太陽電池などの有機電子デバイスを作製するために欠かすことのできない材料として広く研究が行なわれて

いる。

電荷輸送性材料に求められる基本的な性質としては、中性状態において電子または正孔のいずれか、あるいは両方について電荷受容性であること、電荷輸送能力が高いこと、成膜しやすいこと、及び膜質がアモルファス状態で安定であること等がある。

電荷輸送性材料は均一な薄膜として用いられることが多いため、成膜しやすいことは重要である。電荷輸送性材料が低分子化合物であってその膜厚が1  $\mu$  m以下の薄膜である場合には成膜方法として真空蒸着を用いることが一般的であるが、コーティングと比較すると大掛かりな蒸着装置が必要でコストが高い上、基板の大面积化が困難である。更に、低分子化合物を単独で用いた場合には機械的強度や熱的安定性などが劣る。このため、高分子をバインダーとして用いて低分子化合物を分散させた上で、コーティングによって成膜する手段もとられている。

一方、多くの電荷輸送性材料は正孔輸送性材料であって、トリアリールアミンのような三級アミン誘導体が広く用いられている。電子輸送性材料は、有機溶媒への溶解性が高くないためにコーティングによる成膜に適さないこと、電子の移動度が高くないことなどの理由から、正孔輸送性材料と比較するとその種類が少ない。

電荷輸送性材料の中には、正孔輸送機能と電子輸送機能を併せ持つバイポーラーな性質を有する電荷輸送性材料がある。この例としてCBP (4, 4' - Bis (Carbazol-9-yl) -biphenyl) が挙げられる (特開平10-168443号公報)。このCBPはバイポーラーであるという性質に加えて、高い透明性、有機エレクトロルミネッセンス素子に用いた場合の発光ドープメントとの高い適合性などの優れた性質を持つ。このため、発光ドープメントを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子ではCBPが好んで用いられてい

る (M. A. Baldo et al., "Natur ", (2000), vol. 403, p. 750)。

しかしながら、CBPのような電荷輸送性材料においては、その成膜方法は依然として主に真空蒸着が用いられている。また、CBPの分子が平面的な構造をとりやすいことに起因して、経時または加熱によってアモルファス膜の結晶化が発生しやすい。このために、特に有機エレクトロルミネッセンス素子のようなジュール熱による発熱を伴う電子デバイスに適用する場合には、多量(5～10%程度)のドーピングを行う必要がある、又は、バインダーとの混合を行なうことによって結晶化を防ぐ必要がある、という欠点がある。このため、CBP単独でのコーティングによる成膜は困難という問題がある。

また、電界発光を利用したエレクトロルミネッセンス素子(以下、エレクトロルミネッセンスを「EL」と略記する)は、薄型である、自己発光であるため視認性が高く視野角が広い、かつ完全固体であるため耐衝撃性に優れているなどの優れた特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機EL素子と有機化合物を用いてなる有機EL素子とがある。

このうち特に有機EL素子は、印加電圧を大幅に低くできるうえ、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であり、かつ三原色発光も可能であることから、次世代の発光素子として研究開発がなされている。

この有機EL素子の構成については、陽極／有機発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入層を適時設けたもの、例えば、陽極／正孔輸送層／有機発光層／陰極や、陽極／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極などの構成のものが知られている。

これまで有機EL素子では蛍光材料から取り出される発光を利用していた。

有機EL素子は素子内に注入された電子と正孔の再結合により生じた励起状態のエネルギーを発光として取り出すが、生じた励起状態は一重項状態が25%、三重項状態が75%になると考えられている。蛍光を利用した有機EL素子では一重項状態のエネルギーのみを利用しているため、内部量子収率が原理的に25%に留まる。ここで注目されているのが燐光を利用した有機EL素子である。燐光有機EL素子では一重項状態のエネルギーのみならず三重項状態のエネルギーも利用することが可能であり、内部量子収率を原理的には100%まで上げることが可能となる。燐光有機EL素子では燐光を発するドーパントとして白金やイリジウムなどの重金属を含む金属錯体系発光材料をホスト材料にドーピングすることで燐光発光を取り出す(M. A. Baldo et al., "Nature", (1998), vol. 395, p. 151; M. A. Baldo et al., "Applied Physics Letters", (1999), vol. 75, p. 4; M. A. Baldo et al., "Nature", (2000), vol. 403, p. 750)。

この燐光ドーパントの発光にはホスト材料に対する依存性がある。ホスト材料に必要とされる基本性能としては、正孔輸送性、電子輸送性を有すること、ホスト材料の還元電位が燐光ドーパントの還元電位よりも高いこと、ホスト材料の三重項状態エネルギーレベルがドーパントの還元電位よりも低いことなどが挙げられ、一般にはCBP (4, 4'-Bis (Carbazol-9-yl) -biphenyl) (特開平10-168443号公報) が好適に用いられている。

しかし、この燐光発光材料を用いた有機EL素子でホスト材料として用いられているCBPのような電荷輸送材料は、結晶化しやすく、結晶化を防ぐために多量(5~10%程度)のドーピングを必要とする、また、コーティングによる成膜は困難である、という欠点がある。従って、このCBPを用いて発光

効率が高い有機EL素子をコーティングにより得ることは困難であった。

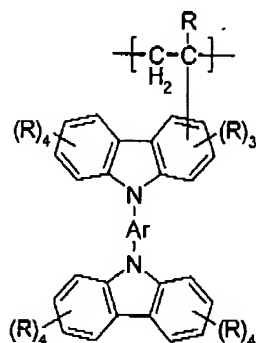
# SUMMARY OF THE INVENTION

本発明は、かかる事情を考慮して成し遂げられたものであり、その第一の目的は、電荷輸送性に優れ、結晶化しにくく、コーティングによる成膜が可能であり、電子デバイスへの適用性の高い、新規な電荷輸送性材料を提供することにある。

本発明は、その第二の目的は、結晶化しにくく、コーティングによる成膜が容易で、ドーパントとして燐光発光材料を使用可能である高発光効率な有機EL素子、及び当該有機EL素子を備えた高発光効率な発光パネルを提供することにある。

本発明により提供される電荷輸送性材料は、その分子構造中に、下記式(1)で表される繰返し単位を少なくとも1つ含む化合物である。

式(1)



(式中のArは未置換もしくは置換のアリーレン基、又は、未置換もしくは置

換の複素環化合物基である。前記アリーレン基は、炭素原子数が6個以上60個以下からなり、且つ、2つの窒素原子間の領域に渡り延在する共役結合系を形成している。前記複素環化合物基は、炭素原子数が4個以上60個以下からなり、且つ、2つの窒素原子間の領域に渡り延在する共役結合系を形成している。

式中の各Rは、互いに同じであっても異なってもよく、且つ、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～60のアルキルシリル基、炭素数1～40のアルキルアミノ基、炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数7～60のアリールアルキル基、炭素数7～60のアリールアルコキシ基、炭素数8～60のアリールアルケニル基、炭素数6～60のアリールアミノ基、炭素数4～60の複素環化合物基、シアノ基、ニトロ基、及び、ハロゲン原子からなる群から選ばれる基を示す。)

前記化合物中に含まれる前記式(1)の繰返し単位の合計数が5～100,000であることは、電荷輸送性の確保、成膜性の確保の点から好ましい。

本発明により提供される有機エレクトロルミネッセンス素子は、一對の電極と、これらの電極によって挟持された単層又は多層構造の有機化合物層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機化合物層の少なくとも一層に、上記式(1)で表される繰返し単位を少なくとも一つ含む化合物を少なくとも一種類含有することを特徴とする。

前記有機化合物層が、前記式(1)の繰返し単位を少なくとも一つ含む化合物に、少なくとも一種の発光材料を分散させた発光層であることは、発光材

料の変更により容易に発光色を変更できる点から、好ましい。

中でも、前記発光層が、前記発光材料として燐光性のイリジウム化合物を0.5～20重量%含有することが、三重項状態のエネルギーも利用することが可能であって高発光効率を達成し得る点から、好ましい。

前記発光層と陰極の間に、これらの発光層と陰極に隣接するようにして電子輸送性化合物を含む層を設けることは、電子を有機EL素子に注入しやすくする点から、好ましい。

また、前記発光層と陽極の間に、これらの発光層と陽極に隣接するようにして正孔輸送性化合物を含む層を設けることは、正孔を有機EL素子に注入しやすくする点から、好ましい。

更に、前記発光層と陰極の間に、これらの発光層と陰極に隣接するようにして電子輸送性化合物を含む層を設け、且つ、前記発光層と陽極の間に、これらの発光層と陽極に隣接するように正孔輸送性化合物を含む層を設けることは、電子と正孔を注入しやすくすること及び注入される電子と正孔の数のバランスをとる点から、好ましい。

また、本発明により提供される発光パネルは、前記本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子を備えることを特徴とする。

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

添付の図面において、

図1は、本発明に係る有機EL素子の一例についての模式的断面図である。

図2は、本発明に係る有機EL素子の発光スペクトルの一例である。

図中の符号は、それぞれ以下の意味で用いられる。

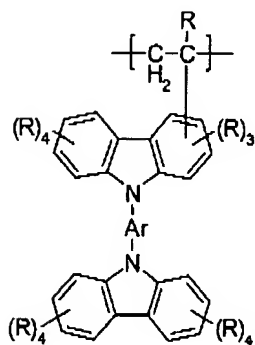
- 1 : 基板 (ガラス) 、
- 2 : 陽極 (ITO) 、
- 3 : 陰極 (金属電極) 、
- 4 : 発光層、
- 5 : 電子輸送層、
- 6 : 正孔輸送層

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において電荷輸送性材料の主成分として又は電荷輸送性材料そのものとして用いられる化合物は、その分子構造中に、下記式 (1) で表される繰り返し単位を1つ又は2つ以上含んでいる。

式 (1)



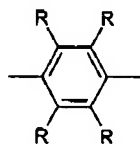
式 (1) における Ar は、アリーレン基及び複素環化合物基からなる群から選ばれる。選択され得るアリーレン基は、6個から60個の炭素原子を有し (すなわち炭素原子数が6個以上60個以下からなり) 、且つ、共役結合系を形成



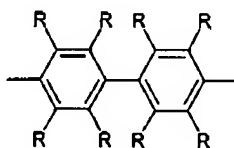
している（以下において、共役結合系を形成していることを「共役結合に関する」を表現する場合がある）。この共役結合系は、それぞれのカルバゾール環上にある窒素原子間の領域に延在し、各カルバゾール環にまで広がる一体化した共役結合系を形成している。複素環化合物基は、炭素原子数が4個以上60個以下からなり、且つ、同様に、2つの窒素原子間の領域に延在共役結合系を形成している。アリーレン基及び複素環化合物基は、未置換であってもよいし置換されていてもよい。

具体的にArとしては、下記式(a)～(j)の芳香族化合物基もしくは、このような芳香族化合物基からの誘導体基が例示される。

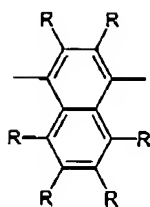
式(a)



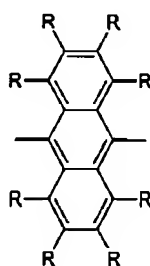
式(b)



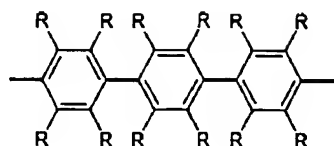
式(c)



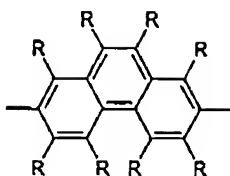
式(d)



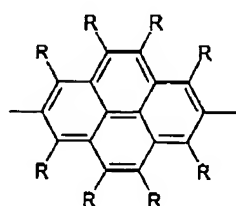
式 (e)



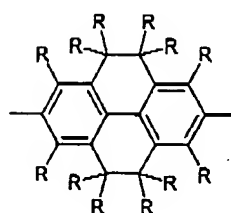
式 (f)



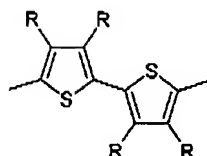
式 (g)



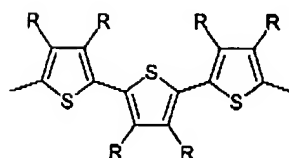
式 (h)



式 (i)



式 (j)



これらの中で、1, 4-フェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、4, 4''-ターフェニレン基もしくは、これらの誘導体基が好ましい。

Arの例示式中のR、および、一般式(1)におけるRは、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルチオ基、炭素数1~60のアルキルシリル基、炭素数1~40のアルキルアミノ基、炭素数6~60のアリール基、炭素数6~60のアリールオキシ基、炭素数7~60のアリールアルキル基、炭素数7~60のアリールアルコキシ基、炭素数8~60のアリールアルケニル基、炭素数6~60のアリー

ルアミノ基、炭素数4～60の複素環化合物基、シアノ基、ニトロ基、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる基である。同じ繰返し単位内に存在する複数のRは、それぞれ互いに同じであっても良いし、異なっても良い。

ここで、炭素数1～20のアルキル基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基が好ましい。

炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基が好ましい。

炭素数1～20のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基が好ましい。

炭素数1～60のアルキルシリル基としては、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、ブチルシリル基、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、ノニルシリル基、デシルシリル基、ラウリルシリル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、ラウリルジメチル

ルシリル基などが挙げられ、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、デシルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基が好ましい。

炭素数 1～40 のアルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ラウリルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが挙げられ、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、デシルアミノ基が好ましい。

炭素数 6～60 のアリール基としては、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル基 ( $C_1 \sim C_{12}$  は、炭素数 1～12 であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル基が好ましい。

炭素数 6～60 のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェノキシ基が好ましい。

炭素数 7～60 のアリールアルキル基としては、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基などが挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基が好ましい。

炭素数 7～60 のアリールアルコキシ基としては、フェニル  $C_1 \sim C_{12}$  アル

コキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

炭素数8～60のアリールアルケニル基としては、フェニル $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基などが挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。

炭素数6～60のアリールアミノ基としては、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ( $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ( $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基などが挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルアミノ基、ジ( $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基が好ましい。

炭素数4～60の複素環化合物基としては、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などが挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

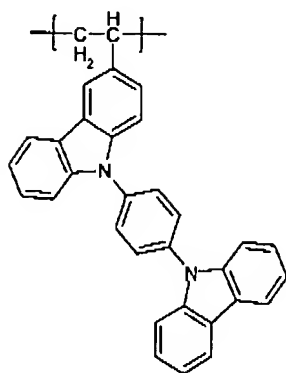
ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子などが挙げられる。

Rの例のうち、アルキル基を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組合せであってもよく、直鎖でない場合には、例えばイソアミル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシクロヘキシル基などが例示される。

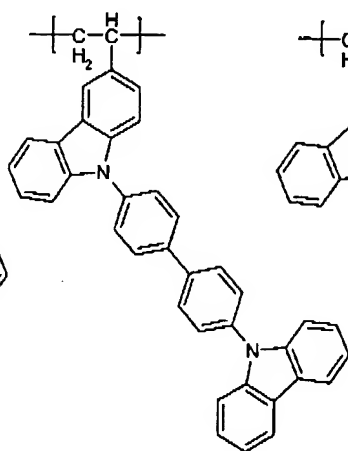
さらに、Arの例示式中のR、および、一般式(1)におけるRのうち少なくともひとつが互いに結合して、飽和あるいは不飽和の五員環、六員環を形成しても、あるいは形成していなくてもよい。

一般式(1)の具体的な例としては、次式(2)～(9)で表される単位が挙げられる。

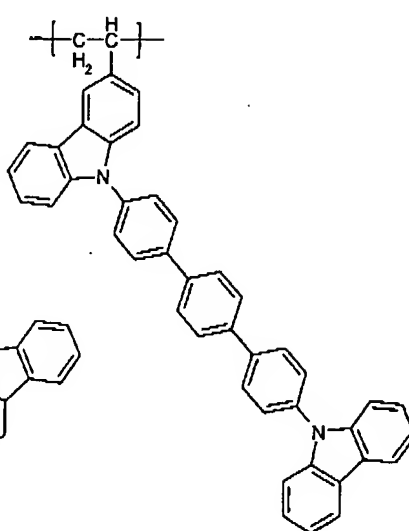
式(2)



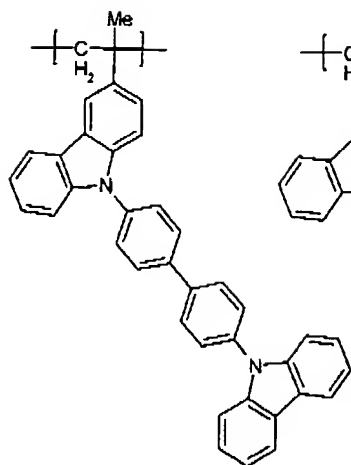
式(3)



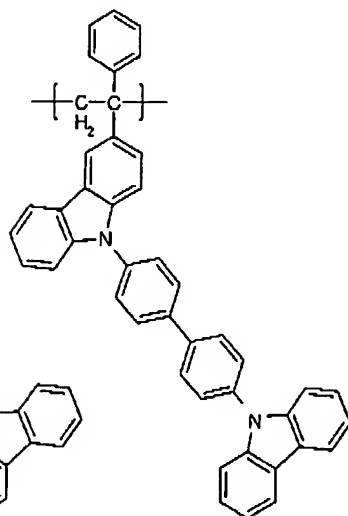
式(4)



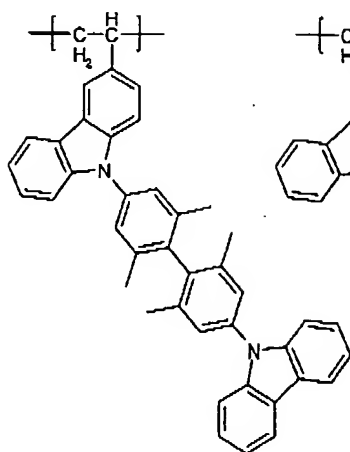
式(5)



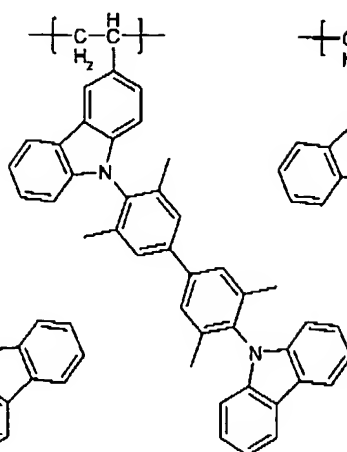
式(6)



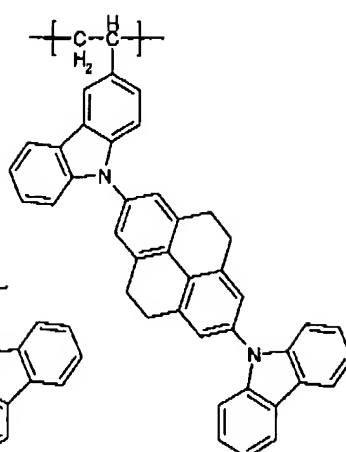
式 (7)



式 (8)



式 (9)



ここで、正孔輸送性材料として一般的なポリビニルカルバゾールを使用する際には、隣り合うカルバゾール基が重なり合うことでエキシマーが形成されやすいという問題が知られている。エキシマーが形成されると、エキシマーが電荷のトラップとなることで電荷の輸送が妨げられる、発光性材料とともに用いる場合に消光中心として働くことで発光が妨げられる、などの問題がある。

本発明の好適例においては、電荷輸送性材料の分子構造中にRとして上記の置換基群から選ばれる置換基を導入することで、一般式(1)で表される複数の繰り返し部分の重なり合いを防止し、エキシマー形成を回避することができる。

化合物一分子内に含まれる一般式(1)の繰り返し単位の合計数は、好ましくは5~100,000、さらに好ましくは10~10,000、特に好ましくは20~5,000である。

本発明において電荷輸送性材料として用いられる化合物は、その分子構造中に、一般式(1)の繰り返し単位を少なくとも一つ含むものであり、一般式(1)の繰り返し単位からなるホモポリマーであっても良いし、全てが式(1)から選ばれる2種以上の繰り返し単位からなる共重合体であっても良いし、式(1)

から選ばれる繰り返し単位の少なくとも一種と、式（１）以外のモノマー単位からなる共重合体であっても良い。共重合体の場合にはランダム、ブロック、またはグラフト共重合体であっても良いし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えば、ブロック性を帯びたランダム共重合体であっても良い。

一般式（１）の繰り返し単位と共重合するために用い得る他の単量体としては、特に限定されないが、有機溶媒に対する溶解性を低下させることのない構造を有するもの、また、電荷輸送性を低下させることのない構造を有するものが望ましい。例えば、ビニルカルバゾール、ビニル（トリフェニルアミン）などが挙げられる。

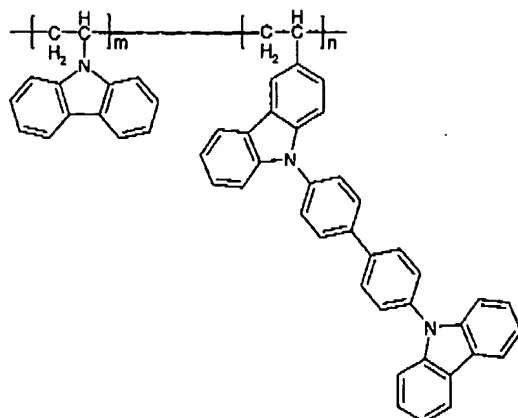
一般式（１）で表される繰り返し単位の割合は、実際に用いられる繰り返し単位の構造にもよるが、単量体成分の総量を１００モル%とした時に、５０モル%以上１００モル%以下であることが望ましく、７０モル%以上１００モル%以下であることがさらに好ましい。

本発明において電化輸送性材料である化合物の重合度は、その繰り返し単位の構造や割合によっても変化するので一律ではないが、ポリスチレン換算で表示される数平均分子量が、 $10^3 \sim 10^8$ の範囲であることが好ましく、溶解性および成膜性の観点からは $10^4 \sim 10^6$ の範囲であることが更に好ましい。ここで、分子量はクロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求めたポリスチレン換算の数平均分子量である。

また、本発明の化合物が共重合体である場合には、一般式（１）の繰り返し単位に対応する単量体と共重合させる他の単量体から誘導される繰り返し単位内に正孔輸送機能、電子輸送機能を有する構造又は骨格を含んでも良い。その具体的な例として、正孔輸送機能を有するポリビニルカルバゾール骨格を含む共重合体である場合には、次式（１０）などが挙げられる。



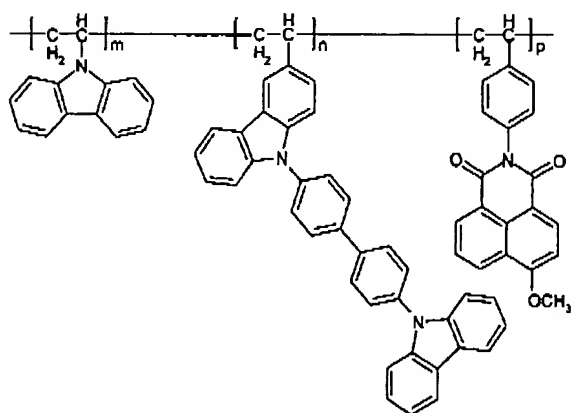
式 (10)



(式中、 $m$ 、 $n$ は1以上の整数である。)

さらに、本発明の化合物は、式(1)の繰り返し単位と共重合する他の単量体から誘導される繰り返し単位的位置に、発光機能やその他の機能を有する骨格を含んでも良い。その具体的な例として、次式(11)等が挙げられる。

式 (11)



(式中、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ は1以上の整数である。)

式(1)の繰り返し単位を含む化合物の重合法は問わないが、適用可能な方法としては、例えばラジカル重合法、イオン重合法などが挙げられ、好ましくはラジカル重合法である。ラジカル重合法の開始剤としては、例えばアゾ化合物、過酸化物などが挙げられ、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソブチル酸ジエステル誘導体、過酸化ベンゾイルが好ましい。

重合溶媒も特に問わないが、例えば芳香族炭化水素系(例えばベンゼン、トルエンなど)、ハロゲン化炭化水素(例えばジクロロエタン、クロロホルムなど)、エーテル系(例えばテトラヒドロフラン、ジオキサンなど)、アミド系(例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)、エステル系(例えば酢酸エチルなど)、アルコール系(例えばメタノールなど)、ケトン系(例えばアセトン、シクロヘキサノンなど)が挙げられる。溶媒の選択により、均一系で重合する溶液重合、生成した高分子が沈殿する沈殿重合を行うこともできる。

また、これらの重合体を有機電子デバイスの電荷輸送性材料として使用する場合には、その純度が電荷輸送特性、膜(フィルム又は層)のアモルファス状態の安定性に影響を与えるため、合成後に再沈殿による精製やクロマトグラフィーによる分別などの純化処理を行なうことが望ましい。

本発明の電荷輸送材料は、これを溶剤に溶解させて調製したコーティング液を用いるコーティングプロセスにより成膜(フィルム形成又は層形成)することができる。該電荷輸送材料に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレンなどが例示される。電荷輸送材料の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1wt%以上溶解させることができる。電子デバイス作製の際には、これらの有機溶媒可溶性の電荷輸送材料から調整された溶液を塗布後、乾燥により溶媒を除去するだけで成膜されるので、製造上非常に有利である。

塗布方法としては、これら電荷輸送材料の溶融液、溶液、分散液、または混

合液を使用する方法が適用可能であり、スピンコート法、キャストコート法、ディップコート法、ダイコート法、ビードコート法、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法などが好ましい。

なお、塗布方法により成膜した場合には、溶媒を除去するために、好ましくは $30^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $60^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱乾燥することが望ましく、これらの加熱乾燥を減圧下または不活性雰囲気下で行うことが、さらに望ましい。

次に、本発明に係る有機EL素子について説明する。

本発明において有機EL素子は、一対の対向電極と、これらの対向電極によって挟持された単層あるいは多層構造の有機化合物層とを少なくとも具備し、該有機化合物層の少なくとも一層が、一般式(1)の繰返し単位を分子構造中に少なくとも一つ含む化合物(以下、「一般式(1)の化合物」という)を少なくとも一種以上含有している。本発明において、有機EL素子の構造については、上記の基本的構造を有している限り特に制限はなく、公知の構造を採用することができる。

本発明では、例えば、一般式(1)の化合物と発光材料との混合物からなる発光層の両面に、一対を成す陽極と陰極を振り分けて配置した構造のものであってもよい。このような構造に、さらに、陰極と発光層の間に電子輸送材料を含む電子輸送層、及び／又は、陽極と発光層の間に正孔輸送材料を含む正孔輸送層を積層したものであってもよい。また、他の発光材料を含有する発光層に、一般式(1)の化合物を含む層を電荷輸送層として積層してもよい。また、発光層や電荷輸送層は、一層の場合と複数の層を組み合わせる場合も本発明に含まれる。

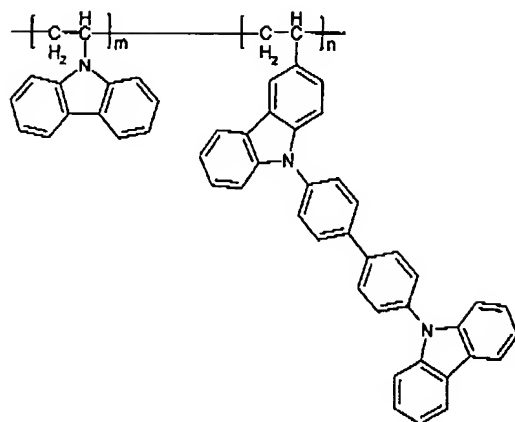
一般式（１）の化合物を少なくとも一種以上含有する層を発光層として用いる場合には、式（１）の化合物に少なくとも一種の発光材料を分散させた発光層とすることができ、発光材料としては、後述する公知の発光材料を、本発明において使用することができる。また、一般式（１）の化合物を他の高分子化合物に分散させた層とすることもできる。さらに、一般式（１）の化合物と他の電荷輸送材料を混合して用いてもよい。

同時に使用される電荷輸送材料、すなわち、電子輸送材料または正孔輸送材料としては公知のものが使用でき、特に限定されないが、正孔輸送材料としてはピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体などが例示され、電子輸送材料としてはオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または８－ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体などが例示される。

これらのうち、電子輸送性の化合物と正孔輸送性の化合物のいずれか一方、または両方を同時に使用すればよい。これらは単独で用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。

また、一般式（１）の繰り返し単位と他の電荷輸送性を有する構造の単量体との共重合体を用いることもできる。式（１）の繰り返し単位と、正孔輸送機能を有するカルバゾール基を含む構造の単量体から誘導される繰り返し単位との共重合体の例として、次式（１０）などが挙げられる。

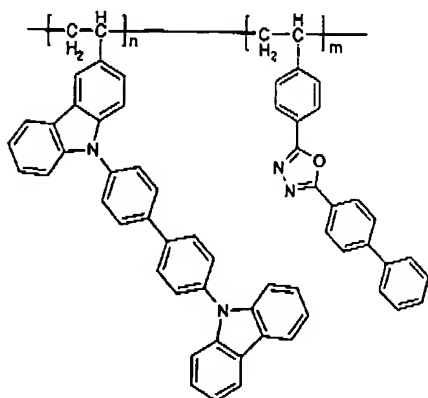
式(10)



(式中、 $m$ 、 $n$ は1以上の整数である。)

式(1)の繰り返し単位と、電子輸送機能を有するオキサチアゾール基を含む構造の単量体から誘導される繰り返し単位との共重合体の例としては、次式(12)などが挙げられる。

式(12)



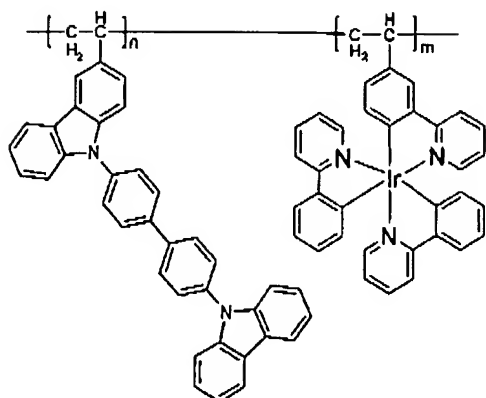
(式中、 $m$ 、 $n$ は1以上の整数である。)

本発明の有機EL素子に使用できる発光材料としては特に限定されないが、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体、CdSeやCdSなどの可視域にバンドギャップの値を持つ半導体のナノ結晶、ポリーｐ-フェニレンビニレンもしくはポリフルオレンなどの $\pi$ 共役高分子、白金やイリジウムなどの重金属を含む金属錯体などを用いることができる。これらのうち、イリジウムを含む金属錯体をはじめとした燐光発光を有するものを用いることが好ましい。

発光材料は、発光層中に0.5～20重量%配合することが好ましく、更に1～10重量%配合することが好ましく、中でも、燐光性のイリジウム化合物が好ましく、これを発光層中に0.5～20重量%、特に1～10重量%配合することが好ましい。

さらに、一般式(1)の繰り返し単位と、発光機能を有する他の構造の単量体から誘導される繰り返し単位とを含む共重合体を用いることもできる。一般式(1)の繰り返し単位と、イリジウムを含む金属錯体を含有する他の繰り返し単位とを含む共重合体の例として、次式(13)などが挙げられる。

式(13)



(式中、 $m$ 、 $n$ は1以上の整数である。)

次に、本発明の有機EL素子の代表的な作製方法について述べる。平面発光が可能な有機EL素子を得るためには、陽極および陰極からなる一対の電極は、電極の少なくとも一方が透明または半透明であって、この透明または半透明な電極を設けた側から発光を取り出すことが望ましい。しかしながら、素子の端面から発光を取り出す形態を取る場合には、電極にこのような要求による制約はされない。

基板には様々な材質が利用でき、例えば、石英、ソーダガラスなどのガラス板、金属板や金属箔、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂などのプラスチックなどが用いられる。

有機EL素子の発光取り出し方向を平面側としたときには、基板および有機EL素子の電極のうち基板上に設けられる電極が透明または半透明であることが望ましい。

電極には金属酸化物膜、金属薄膜、及びその他の導電性材料層が用いられる。具体的には、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫(ITO)などの導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケルなどの金属、ポリアニリ

ン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、これらの混合物または積層物などが挙げられ、特に、高導電性、透明性などの点からITOを好ましく陽極として用いることができる。

次いで、電極上に一般式(1)の化合物と発光材料を含む層を発光層として形成する。形成方法としては、これら材料の熔融液、溶液、分散液、または混合液を使用する塗布方法が適用可能であり、スピコート法、キャストコート法、ディップコート法、ダイコート法、ビードコート法、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法などにより成膜することが特に好ましい。

発光層の膜厚としては、通常1nm~1 $\mu$ m、好ましくは2nm~500nm、さらに好ましくは5nm~500nmである。

なお、塗布法により成膜した場合には、溶媒を除去するために、好ましくは30~300℃、更に好ましくは60~200℃の温度で加熱乾燥することが望ましく、この加熱乾燥工程を減圧下または不活性雰囲気下で行うことがさらに好ましい。

また、発光層と他の電荷輸送材料の層とを積層する場合には、上記の成膜方法で発光層を設ける前に、陽極上に正孔輸送層を形成する、または、発光層を設けた後に電子輸送層を形成することが望ましい。

電荷輸送層の形成方法としては、特に限定されないが、固体状態から皮膜を形成する真空蒸着法、または熔融状態、溶液状態、分散液状態、混合液状態等の液状材料から皮膜を形成する塗布方法が適用可能である。液状材料を用いる塗布方法としては、例えば、スピコート法、キャストコート法、ディップコート法、ダイコート法、ビードコート法、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法を用いることができる。



電荷輸送層の膜厚としては、通常  $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ 、好ましくは  $2\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ 、さらに好ましくは  $5\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$  である。

次いで発光層または電荷輸送層の上に、もう一方の側の電極を設ける。この電極は、この工程例では陰極となる。陰極としては電子を注入しやすいように  $4\text{ eV}$  より小さい仕事関数を持つものが好ましく、アルカリ金属（たとえばリチウム、ナトリウム、セシウムなど）およびそのハロゲン化物（たとえばフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化セシウムなど）、アルカリ土類金属（カルシウム、マグネシウムなど）およびそのハロゲン化物（フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなど）、アルミニウム、銀などの金属、導電性金属酸化物およびこれらの合金または混合物などが挙げられる。

陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、金属薄膜を圧着するラミネート法などが用いられる。

陰極作製後、有機EL素子を保護する保護層を装着してもよい。この有機EL素子を長期間安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために保護層または保護カバーを装着することが望ましい。保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物、珪素酸化物、珪素窒化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水性処理を施したプラスチック板などを用いることができ、このカバーを熱硬化樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。

図1(a)～(c)に本発明の有機EL素子の断面図の例を模式的に示す。例えば、図1(a)のように発光層と陰極の間に、これらの発光層と陰極に隣接するようにして電子輸送性化合物を含む層を設けたり、また、図1(b)のように発光層と陽極の間に、これらの発光層と陽極に隣接するようにして正孔輸送性化合物を含む層を設けたり、更に、図1(c)のように発光層と陰極の

間にこれらの発光層と陰極に隣接するようにして電子輸送性化合物を含む層を設け、且つ、発光層と陽極の間にこれらの発光層と陽極に隣接するようにして正孔輸送性化合物を含む層を設けることによって、電子又は正孔、あるいは電子と正孔の両方を有機EL素子に注入しやすくすることが可能になる。

本発明の有機EL素子を用いて面状の素子を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。

また一定のパターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面に所定パターン状の形状を有する窓又は開口を設けたマスクを、平面状発光素子の表面に設置する方法や、非発光部（すなわち発光させない部分）の有機層を極端に厚く形成して、その部分を実質的に非発光とする方法や、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極を所定パターン状に形成する方法が挙げられる。

さらに、ドットマトリクス素子とするためには、陽極と陰極を共にストライプ状に形成して直交するように配置する方法や、片方の電極をTFTで選択的に駆動できるようにする方法などが挙げられる。

また、同一面状に発光色が互いに異なる有機EL素子を複数配置することにより部分カラー表示、マルチカラー表示、フルカラー表示が可能となる。

このようにして、従来のCBPを用いる場合に比して容易に高効率な有機EL素子を得ることができる。また本発明に係る有機EL素子は、コーティング成膜によって作製可能なため、大面積の表示領域を有する素子とすることも可能である。

このようにして製造された本発明に係る有機EL素子は、モジュール工程を経て得られたモジュールと異方性導電膜（ACF）等で熱圧着等され、これにより、本発明に係る発光パネルが得られる。

以上説明したように、本発明の高分子電荷輸送性材料は、電荷輸送性を有する材料として極めて有用な材料となる。

また、本発明の電荷輸送性材料は合成が容易で、ドーピングやバインダー混入を施すことなくコーティングによる成膜によって薄膜化することも可能であるため、電荷輸送性材料として従来のCBPを用いる場合に比して、安定性に富み、しかも安価に電子デバイスを作製することが可能であるという利点がある。

さらに、本発明に係る電荷輸送性材料は、式(1)の構成単位の濃度を変えることにより、目的に応じて電荷輸送性を変えることができ；式(1)の構成単位の種類を変えるか、又は、互いに異なる式(1)の構成単位を2種以上組み合わせることにより、電荷輸送性を変えることができ；適当な共重合モノマーを導入することにより塗布適性を向上させたり、層の形態及び電気的性質を最適化することができる、というメリットを有する。

本発明に係る有機EL素子は、特に燐光有機発光素子をコーティング成膜によって作製することが可能であることから、従来のCBPを用いる場合に比して容易に高発光効率な有機EL素子を得ることができる。更に、大面積の表示領域を有する素子とすることも可能である。

また、本発明に係る発光パネルは、本発明に係る高発光効率な有機EL素子を備えるため、高発光効率な発光パネルである。

## 実施例

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

## 実施例Aシリーズ

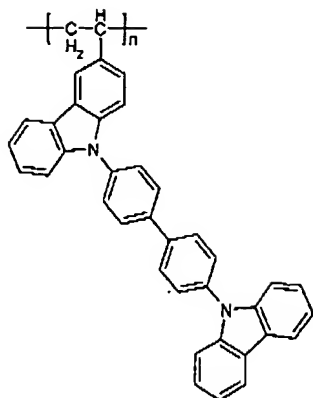
## (実施例A1)

## &lt;電荷輸送性材料の合成&gt;

N, N-ジメチルホルムアミド50mLにオキシ塩化リン0.80gを加えて室温で攪拌することで溶解させ、ここにCBP 2.42gを乾燥クロロホルム15mLに溶解したものを加えて室温で攪拌することで、CBPのホルミル体(4-(Carbazol-9-yl)-4'-(3-formylcarbazol-9-yl)-biphenyl)を得た。別に、トリフェニルホスフィン1.83gをベンゼン50mLに溶解させ、臭化メタン0.67gを加えて室温で攪拌することでホスホニウム塩を生成した。このホスホニウム塩を乾燥窒素気流下で乾燥ジエチルエーテル50mLに溶解させ、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.6M) 4.4mLを加えて室温で攪拌することでリンイリドを生成し、ここに乾燥ジエチルエーテル20mLに溶解させたCBPのホルミル体2.18gを加えてWittig反応させることでCBPのビニル体(4-(Carbazol-9-yl)-4'-(3-vinylcarbazol-9-yl)-biphenyl)を生成した。

CBPのビニル体1.8gを乾燥窒素気流下で乾燥テトラヒドロフラン50mLに溶解させ、アゾビスイソブチロニトリル3mgを加え室温で12時間攪拌することで重合した。これをメタノール100mLに注ぎ、固形分を希薄塩酸で洗浄した後、アセトンを経過してソックスレー還流器で溶解成分を除去して不溶部を分離した。これをクロロホルムに溶解させ、メタノールで再沈殿を行なうことにより、目的とする重合体(式(14))を得た。得られた重合体を、以下、電荷輸送性材料1という。

## 式(14)



(式中、nは1以上の整数である。)

電荷輸送性材料1はトルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒に可溶であった。電荷輸送性材料1のポリスチレン換算の数平均分子量は、クロロホルムを溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求め、その値は $1.0 \times 10^4$ であった。電荷輸送性材料1の構造については、 $^1\text{H-NMR}$ 、IRスペクトルで相当するスペクトルを得た。

(評価)

<成膜性の評価>

電荷輸送性材料1はクロロホルムに容易に溶解させることができた。電荷輸送性材料1のクロロホルム2重量%溶液を、石英基板上にスピコートして、電荷輸送性材料1の薄膜(200nm)を成膜した。電荷輸送性材料1はドーピング、バインダー混入を施すことなくスピコートにより成膜することが可

能であった。

#### <エネルギー準位測定>

上記で得られた電荷輸送性材料1の薄膜について、仕事関数および電子親和力を測定した。仕事関数は理研計器製の大気中紫外線光電子分析装置AC-1を用いて求め、その値は5.53 eVであった。電子親和力は上記の方法を用いて求めた仕事関数値と、島津製作所製の紫外可視吸収スペクトル測定装置MPC-3100を用いて測定した吸収スペクトルの長波長側最末端値から算出したバンドギャップ値から算出して、その値は2.21 eVであった。これらはそれぞれCBPの仕事関数値(5.52 eV)、CBPの電子親和力値(1.89 eV)と同等であった。

このことから、電荷輸送性材料1はCBPと同等に使用でき、かつ塗布成膜可能であることがわかった。

### 実施例Bシリーズ

#### (製造例B1)

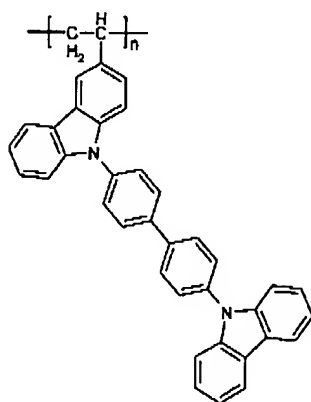
#### <電荷輸送性材料の合成>

N,N-ジメチルホルムアミド50 mLにオキシ塩化リン0.80 gを加えて室温で撹拌することで溶解させ、ここにCBP 2.42 gを乾燥クロロホルム15 mLに溶解したものを加えて室温で撹拌することで、CBPのホルミル体(4-(Carbazol-9-yl)-4'-(3-formylcarbazol-9-yl)-biphenyl)を得た。別に、トリフェニルホスフィン1.83 gをベンゼン50 mLに溶解させ、臭化メタン0.67 gを加えて室温で撹拌することでホスホニウム塩を生成した。このホスホニウム塩を乾燥窒素気流下で乾燥ジエチルエーテル50 mLに溶解させ、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.6 M) 4.4 mLを加えて室温で撹拌することでリン

イリドを生成し、ここに乾燥ジエチルエーテル20mLに溶解させたCBPのホルミル体2.18gを加えてWittig反応させることでCBPのビニル体(4-(Carbazol-9-yl)-4'-(3-vinylcarbazol-9-yl)-biphenyl)を生成した。

CBPのビニル体1.8gを乾燥窒素気流下で乾燥テトラヒドロフラン50mLに溶解させ、アゾビスイソブチロニトリル3mgを加え室温で12時間攪拌することで重合した。これをメタノール100mLに注ぎ、固形分を希薄塩酸で洗浄した後、アセトンを経過してソックスレー還流器で溶解成分を除去して不溶部を分離した。これをクロロホルムに溶解させ、メタノールで再沈殿を行なうことにより、目的とする重合体(式(14))を得た。得られた重合体を、以下、電荷輸送性材料1という。

式(14)



(式中、nは1以上の整数である。)

電荷輸送性材料1はトルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、テトラヒドロフ

ンなどのエーテル系溶媒に可溶であった。電荷輸送性材料1のポリスチレン換算の数平均分子量は、クロロホルムを溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で求め、その値は $1.0 \times 10^4$ であった。電荷輸送性材料1の構造については、 $^1\text{H-NMR}$ 、IRスペクトルで相当するスペクトルを得た。

#### （実施例B1）

##### （1）有機EL素子の作製

ガラス基板上にITOの透明導電性膜が成膜された基板を所望の形状にパターンニングした後、洗浄およびUV/オゾン処理を施した。次いで、ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルフォネート水分散液（略称PEDOT/PSS、商品名Baytron TP CH8000、バイエル社）を洗浄基板上に滴下し、スピンコートした。その後200℃のホットプレート上で10分加熱乾燥することにより、80nmの正孔輸送層を形成した。

続いて、製造例B1の電荷輸送材料1と $\text{Ir}(\text{ppy})_3(\text{tris}(2\text{-phenylpyridine})\text{iridium})$ をテトラヒドロフランに下記構成比率で混合したものを電子輸送層兼発光層形成用組成物として滴下し、スピンコートすることにより、90nmの電子輸送兼発光層を形成した。

##### <組成>

電荷輸送材料1                      19 重量部

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$                                       1 重量部

テトラヒドロフラン              995 重量部

さらに、 $5.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ の真空条件下で、金属カルシウムを0.14nm/sの成膜速度で10nm真空蒸着し、さらにその上に銀を0.23nm/sの成膜速度で250nm真空蒸着して電極を形成した。

このようにして得られた有機EL素子に外部電源（ケースレー社製ソースメ



ーター2400)を接続し、ITOを陽極、金属電極を陰極として直流電圧を印加すると、Ir(ppy)<sub>3</sub>に由来する緑色の発光を得た。

## (2) 評価

この素子の輝度はトプコン社製輝度計BM-8を用いて測定した。また発光スペクトルはトプコン社製分光放射計SR-2を用いて測定した。発光スペクトルを図2に示す。

この素子は印加電圧10Vで発光開始して、26Vで約3000cd/m<sup>2</sup>の輝度で発光した。最高発光効率 は約3.5cd/Aに達した。